

煤粉热解组分析出特性的实验研究和 DAEM 模拟

张彦文, 杨景标, 蔡宁生

(清华大学 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 为研究煤粉热解各组分的析出特性, 在 TGA—FTIR 联用实验台上对宝日 希勒褐煤和包头烟煤进行了热解实验研究, 对 CH₄、CO₂、CO 和 HCN 进行了测量, 并对采用分布活化能模型(DAEM)模拟总体挥发分和各组分的析出进行了分析。结果表明, CH₄ 的析出浓度曲线呈对称的单峰分布, 而 CO、CO₂ 和 HCN 的析出浓度曲线不规则, DAEM 模型可适用于整体挥发分的模拟, 也可对 CH₄ 的析出进行较准确的模拟和预测, 但不适用于 CO、CO₂ 和 HCN 的模拟。CH₄、CO₂、CO 和 HCN 析出温度主要由各自官能团分解键能决定。宝日 希勒褐煤总体挥发分含量高于包头褐煤, 然而挥发分中 CH₄ 和 HCN 的含量低于包头烟煤。

关 键 词: 煤粉; 热解; 热解气组分; 热解析出; 分布活化能模型

中图分类号: TQ530.2 文献标识码: A

引 言

近年来发展的煤粉再燃脱硝利用超细煤粉作为再燃燃料, 适合我国天然气资源较为贫乏的国情。在煤粉再燃脱硝中, 大约 85% 的煤粉随一次风进入主燃区燃烧, 同时会生成 NO_x, 在主燃区上部喷入其余的燃料形成再燃区, 造成贫氧的还原性气氛, 做

为再燃燃料的煤粉热解生成的低碳烃类和含氮化合物(主要是 HCN 和 NH₃), 是还原 NO_x 的主要物质。

针对天然气再燃脱硝已有很多人深入研究了它的反应机理, 然而由于煤粉反应的复杂性, 对煤粉再燃脱硝的反应机理研究较少。为深入的分析和研究煤粉再燃脱硝的反应过程和机理, 必须对煤粉热解生成低碳烃类和含氮物质的特性进行研究。在广泛的对煤热解挥发分析出的实验研究基础上, 为掌握复杂的煤热解规律, 发展了单方程模型、双方程竞争反应模型以及多方程模型等几种模型, 描述热解总体挥发分的析出。其后 Suuberg 提出的多方程模型^[1]、Solomon 提出的官能团模型^[2~3], 以及陈彩霞等人结合前两者提出的新模型^[4], 在大量热解机理实验基础上, 认为各热解组分的析出是煤中不同官能团热分解的结果, 利用有限多个官能团分解方程描述各组分的析出。分布活化能模型(Distributed Activation Energy Model; DAEM)不涉及复杂的热解反应机理, 近年来成功应用于煤热解整体挥发分的析出过程^[5~7]、煤焦的气化过程^[8], 以及热解时 CH₄ 的析出过程^[9], 而利用 DAEM 对其它热解成份进行的研究很少。

表 1 煤的工业分析和元素分析

煤样	工业分析/ %				元素分析/ %				
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	O _{ad}
褐煤	3.89	10.89	37.31	47.91	63.09	4.17	0.96	0.33	16.67
烟煤	1.31	10.62	32.85	55.22	70.13	4.64	1.50	0.44	11.36

为掌握煤粉热解时挥发分各组分析出的特性, 选择宝日 希勒褐煤和包头烟煤, 在 TGA-FTIR 实验台上对不同升温速率下的热解过程进行了研究, 对 CH₄、CO、CO₂ 和 HCN 的析出进行了测量, 并在实验基础上对利用 DAEM 模型的适用性进行了分析。

1 基本理论

煤中包含多种复杂的高分子化合物, 煤热解的过程可以认为是组成煤的大量官能团热分解的反

应^[3~4], 因此 DAEM 模型假设: (1) 反应体系由无数相互独立的一级反应组成, 这些反应的活化能各不相同; (2) 各反应的活化能呈现某种连续分布的函数形式^[8]。一般在煤热解模型中假设其活化能分布满足中心活化能为 E_0 、标准偏差为 σ 的高斯分布:

$$f(E) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{E-E_0}{2\sigma^2}\right)^2$$

则非等温过程的 DAEM 方程为:

$$\frac{V^* - V}{V^*} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp \times \left[-k_0 \int_0^t \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dt - \frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2} \right] dE$$

式中: V^* —挥发分最终产量; k_0 —指前因子, 由过渡态理论估计值为 $1.6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ^[5~8]; E —热解反应的表观活化能; R —理想气体常数; T —绝对温度。

利用 DAEM 方程对实验数据进行最小二乘法拟合, 可得到模型参数值 E_0 和 σ , 代入 DAEM 方程后用辛普森法积分可求得 DAEM 方程的解析解, 得到不同时间和温度下挥发分的产量。

2 实验部分

实验系统由德国 NETZSCH 热重分析仪 (STA409) 和 Nicolet 傅立叶红外光谱分析仪 (NEXUS670) 组成, 两者采用 TGA-FTIR 专用接口连接, 接口和气体传输过程中温度保持 150°C , 防止热解气冷凝或结构发生变化。TGA 中载气为高纯氮气, 流量为 100 mL/min 。傅立叶红外光谱采样分辨率为 1 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。

实验样品选用宝日希勒褐煤和包头烟煤, 煤样粒径小于 $50 \mu\text{m}$, 原煤煤质分析结果如表 1 所示。每次实验样品量约为 20 mg , 实验开始首先在 TGA 中升温至 120°C 左右, 保温 15 min , 脱除煤样中所含水分, 之后匀速升温至约 1000°C , 升温速率分别为 20 、 40 和 50°C/min 。

3 结果与讨论

3.1 总体挥发分的析出和 DAEM 模拟

宝日希勒褐煤和包头烟煤在 20 、 40 和 50°C/min 升温速率下热解挥发分的析出如图 1 所示。3 种升温速率下, 挥发分随温度升高析出的曲线基本重合, 且每种煤样在 3 种升温速率下的挥发分析出量基本相同, 如表 2 所示。利用 DAEM 模型对 3 种升温速率下的挥发分析出进行拟合, 得到其中心活化能 E_0 和标准偏差 σ , 如表 3 所示, 不同升温速率

下的 E_0 和 σ 基本相等。由此可见在实验研究的升温速率变化范围内, 升温速率的变化对挥发分的析出基本没有影响。DAEM 模型模拟曲线与实验结果吻合较好, 利用 DAEM 模型可较准确的对总体挥发分的析出进行模拟。

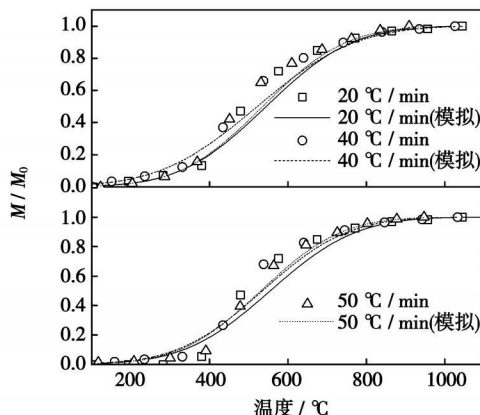


图 1 不同升温速率下挥发分析出过程

表 2 3 种升温速率下最终失重量

	20°C/min	40°C/min	50°C/min
烟煤/ %	29.97	31.09	31.06
褐煤/ %	37.54	37.66	38.53

表 3 3 种升温速率下 E_0 和 σ 的值

		20°C/min	40°C/min	50°C/min
烟煤	$E_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	230.04	229.84	229.79
	$\sigma/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	41.11	40.74	40.09
褐煤	$E_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	226.19	228.75	231.21
	$\sigma/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	45.29	47.17	48.14

3.2 各成份的析出特性及模拟

由于不同煤种煤化程度和所含成份不同, 热解析出成份的特性也各异, 利用 DAEM 模型对热解成份的析出进行模拟的研究较少。Heidenreich 等人的研究表明可用 DAEM 模型对 CH_4 的析出进行较准确的模拟^[9]。为深入分析煤热解成份的析出特性, 本文在对 CH_4 、 CO 、 CO_2 和 HCN 的析出曲线分析基础上, 对利用 DAEM 模型模拟的适用性进行了分析。

宝日希勒褐煤和包头烟煤热解生成 CH_4 的曲线如图 2 所示。两种煤热解时 CH_4 析出的曲线均呈对称的单峰分布, 即煤热解生成 CH_4 的反应基本呈高斯分布。取指前因子 $k_0 = 1 \times 10^{13.24}$ ^[9], 通过对 20°C/min 升温速率下的实验结果拟合获得 E_0 和 σ 值, 宝日希勒褐煤 $E_0 = 221.01 \text{ kJ/mol}$, $\sigma = 37.72$, 包

头烟煤 $E_0=207.23\text{ kJ/mol}$, $\sigma=23.07$, 以此为参数值, 模拟曲线如图 2 所示, 模拟曲线与实验结果基本重合, 因此煤热解生成 CH_4 的反应活化能基本呈高斯分布, 可利用 DAEM 模型进行合理的模拟, 与文献 [9] 结论相同。

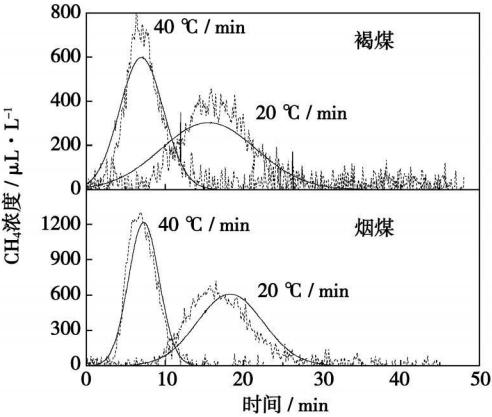


图 2 CH_4 析出浓度曲线

两种煤热解产生 CO 和 CO_2 的曲线分别如图 3 和图 4 所示。 CO 和 CO_2 由煤中不同的含氧官能团, 如羧基、酮基和醚基等分解形成, 不同的各含氧官能团热分解需要打破的键能不同, 热分解反应活化能不同, 热解过程中热稳定性较差的羧基在较低温度下即分解, 而其它含氧官能团如酮基、醚基等随温度升高依次分解。 酮基和醚基的分解生成 CO , 羟基和酮基分解生成 CO_2 。 不同官能团随温度升高陆续分解的特性导致 CO 和 CO_2 的生成曲线出现多个峰值^[3~4], 不符合高斯分布曲线。 本文所建立的 DAEM 模型中假设热解反应活化能呈高斯分布, 对 CO 和 CO_2 析出过程模拟有一定偏差, 模拟结果如图 3 和图 4 所示, $\text{CO } k_0=1 \times 10^{14}$, $\text{CO}_2 k_0=1 \times 10^{17[10\sim11]}$ 。

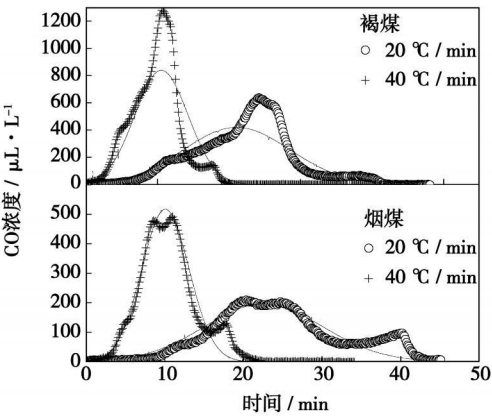


图 3 CO 析出浓度曲线

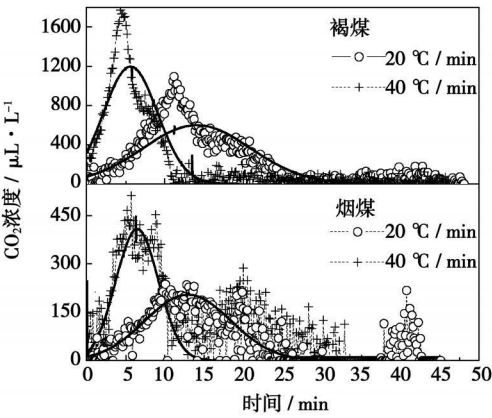


图 4 CO_2 析出浓度曲线

FTIR 对含氮化合物的测定受到环境水分干扰, HCN 的析出曲线波动很大, 大致趋势呈不对称的单峰分布, 即随着温度升高, HCN 迅速析出, 达到峰值后, 缓慢减少, 至 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右尚有 HCN 产生。 因此利用活化能为高斯分布的 DAEM 模型只能在大致趋势上对 HCN 的析出进行模拟, 如图 5 所示, $k_0=1 \times 10^{13[10]}$ 。

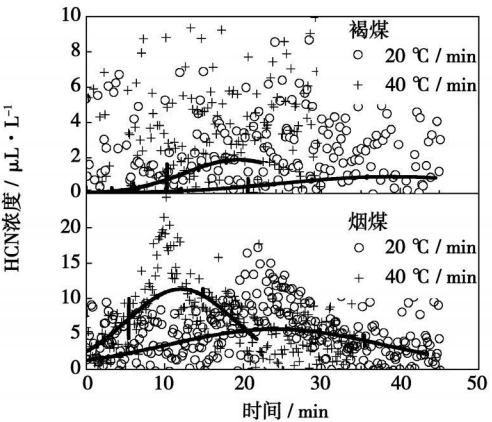


图 5 HCN 析出浓度曲线

3. 3 各热解成份析出特性比较

宝日希勒褐煤各热解成份析出结果如图 6 所示, 不同升温速率下热解成份析出曲线基本重合。 由于热解生成 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 HCN 的官能团热分解活化能不同, 各成份分解需要达到的温度不同。 由图可见, 在超过 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后 CH_4 才开始析出, 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右基本完成, CO_2 在不到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时就开始析出, 同样在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右完成。 而 CO 和 HCN 则分别在超过 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和接近 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始析出, CO 的析出在接近 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时完成, 而 HCN 在约 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时仍然产生。 含甲基的基团分解时打破 $\text{C}-\text{C}$ 键生成 CH_4 , 羧基、

酮基和醚基等官能团分解需打破 C=O 键生成 CO 和 CO₂, 而 HCN 则由煤中含氮的吡咯和吡啶打破 C—N 键分解形成^[3-4 12]。各官能团分解所需要克服的 Van Der Waals 力不同, 只有达到一定温度后才会分解生成不同成份。

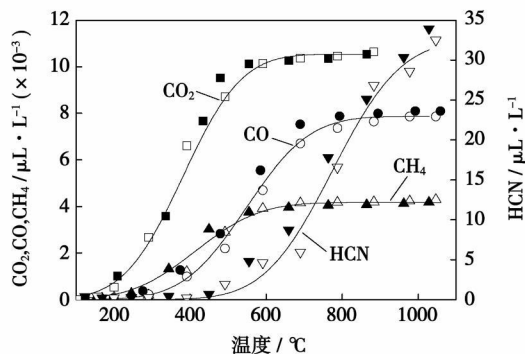


图 6 褐煤热解成份析出量

宝日希勒褐煤热解气中 CO₂ 含量最高, 其次为 CO、CH₄ 和 HCN, 这主要是由煤中各种官能团的含量决定的。

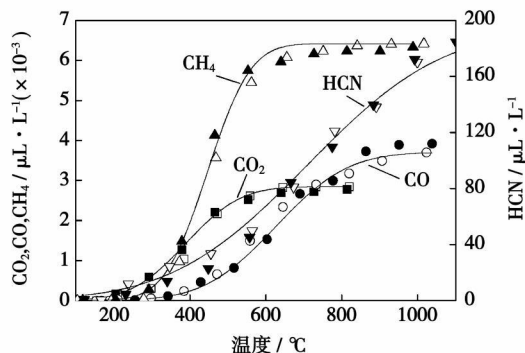


图 7 烟煤热解成份析出量

包头烟煤热解生成 4 种产物的曲线如图 7 所示, 由于煤化程度和结构的不同, 包头烟煤热解时生成各产物的温度分布不同, 热解成份的析出顺序依次为 CH₄、CO₂、HCN 和 CO, 各热解成份的产量由大到小依次为 CH₄ > CO > CO₂ > HCN。

3.4 两种煤热解成份的产量比较

在煤粉再燃脱硝中, 煤热解产生的低碳烃类和含氮物质是还原 NO_x 的主要物质, 总体挥发分的含量高低并不意味着脱硝效果的好坏。

20 mg 的宝日希勒褐煤和包头烟煤热解各成份析出量, 如表 4 所示。宝日希勒褐煤总体挥发分产量高于包头烟煤, 热解气组分中 CO 含量 (2.26 × 10⁻⁵ mol) 和 CO₂ 含量 (约 3.05 × 10⁻⁵ mol) 也远远高

于包头烟煤 (CO 和 CO₂ 含量分别约 1.10 × 10⁻⁵ mol 和 8.12 × 10⁻⁶ mol), 然而 CH₄ (1.22 × 10⁻⁵ mol) 和 HCN (9.79 × 10⁻⁸ mol) 的产量却远低于包头烟煤 (CH₄ 和 HCN 含量分别为 1.83 × 10⁻⁵ mol 和 5.65 × 10⁻⁷ mol)。因此, 在煤粉再燃技术中, 从挥发分还原 NO_x 的角度考虑, CH₄ 和 HCN 含量较高的包头烟煤效果优于总体挥发分含量高的宝日希勒褐煤。

表 4 两种煤热解成份析出量

	褐煤	烟煤
挥发分/ %	37.31	32.85
CH ₄ / mol	1.22 × 10 ⁻⁵	1.83 × 10 ⁻⁵
CO/ mol	2.26 × 10 ⁻⁵	1.10 × 10 ⁻⁵
CO ₂ / mol	3.05 × 10 ⁻⁵	8.12 × 10 ⁻⁶
HCN/ mol	9.79 × 10 ⁻⁸	5.65 × 10 ⁻⁷

4 结 论

(1) 由于煤粉热解总体挥发分的析出和 CH₄ 的析出特性基本呈高斯分布, 因此可以利用 DAEM 模型较准确的模拟; CO、CO₂ 的析出曲线出现不规则的多个峰, HCN 的析出曲线峰呈不对称分布, 不能用活化能高斯分布假设的 DAEM 模型准确模拟。

(2) 煤热解官能团分解反应的活化能分布决定了 CH₄、CO、CO₂ 和 HCN 的析出先后; 宝日希勒褐煤热解气中 CO₂ 含量最高, 其次为 CO、CH₄ 和 HCN, 包头烟煤热解成份的产量由大到小依次为 CH₄ > CO > CO₂ > HCN。

(3) 宝日希勒褐煤挥发分含量高于包头烟煤, 其挥发分中 CO 和 CO₂ 含量也较高, 然而 CH₄ 和 HCN 的含量却低于包头烟煤。

参考文献:

- [1] SUUBERG E M, PETERS W A, HOWARD J B. Product compositions and formation kinetics in rapid pyrolysis of pulverized coal: Implications for combustion[J]. *Fuels*, 1980, 59(6): 405—412.
- [2] SOLOMON P R, HAMBLE D G, CARANGELO R M, et al. General model of coal devolatilization[J]. *Energy and Fuels*, 1988, 2: 405—412.
- [3] SOLOMON P R, FLETCHER T H, PUGMIRE R J. Progress in coal pyrolysis[J]. *Fuels*, 1993, 72(5): 587—597.
- [4] 陈彩霞, 孙学信, 马毓义. 煤粉热解的挥发分组分析出模型[J]. *自然科学进展*, 1995, 5(1): 83—90.
- [5] XIAOXUN MA, HIROSHI N, TADASHI Y, et al. Kinetics of rapid coal devolatilization measured using a spot heater apparatus[J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 85: 43—49.

[6]

PIEASEA C P, MCGUINNESSB M J, MCELWAINC D L S. Approximations to the distributed activation energy model for the pyrolysis of coal[J] . Combustion and Flame, 2003, 133: 107— 117.

[7]

MAKI T, TAKATSUNO A, MIURA K. Analysis of pyrolysis reactions of various coals including argonne premium coals using a new distributed activation energy model[J] . Energy and Fuels, 1997, 11 (5): 972— 977.

[8]

刘旭光, 李 文, 李保庆. 恒温条件下 DAEM 模型新型理论分析及其应用[J] . 燃料化学学报, 2002, 30(3): 214— 217.

[9]

HEIDENREICH C A, YAN H M, ZHANG D K. Mathematical modelling of pyrolysis of large coal particles-estimation of kinetic parameters for methane evolution[J] . Fuel, 1999, 78: 557— 566.

[10]

DONSKOI E, MCELWAIN D L S. Optimization of coal pyrolysis modeling[J] . Combustion and Flame, 2000, 122: 359— 367.

[11]

DONSKOI E, MCELWAIN D L S. Approximate modeling of coal pyrolysis[J] . Fuel, 1999, 78: 825— 835.

[12]

CHANG L, XIE Z. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass Part VI. Effects of gas atmosphere on the formation of NH₃ and HCN[J] . Fuel, 2003, 82(10): 1159— 1166.

(编辑 滨)

新技术、新产品

用于燃蒸联合装置余热锅炉的翅片管

据《Элект Рические станции》2008 年 1 月号报道, 俄罗斯的埃玛列扬斯克公司(巴达列斯克锅炉厂和红色锅炉厂工锅炉厂联合体)应用现代技术生产符合世界水平的锅炉装置的翅片管。

螺旋翅片管是换热设备现代结构的基本元件。对于余热锅炉, 主要是应用由 20 号钢(用于蒸发器和经济器)和由 12X1MΦ 号钢(用于蒸汽过热器)制成的 38 mm 外径、长度不大于 24 m 的管子。

使用螺旋翅片管作为换热设备主要的结构元件, 允许解决一系列与节省材料资源、提高动力设备运行的可靠性、建造新型机组有关的任务。

计算和试验工作表明, 翅片管比光管数量节约 50%。如果某型余热锅炉由光管制造, 则它的质量约为 6 000 t, 而使用翅片管时为 3 000 t, 而且其尺寸也不适宜用于火电站。

巴达列斯克锅炉厂从事翅片管生产约 40 年。目前制造翅片管的方法中, 最有效的方法是把连续钢带焊到光管, 以端部螺旋的形式缠绕到管子上。高频(约 450 kHz)电流局部集中在狭窄的焊接区域, 从而保证了被加热材料最小的体积。在融化表面挤压时, 形成管子—翅片的焊接接头。

巴达列斯克锅炉厂生产广泛用途的符合当代世界水平的翅片管, 其规格如下:

光管直径: 20~219 mm;

管壁最小厚度: 2 mm;

翅片高度(取决于管子直径): 6~30 mm;

翅片厚度: 0.8~2 mm;

翅片缠绕间距(取决于钢带厚度): 3.6~20 mm;

翅片型式: 连续的或弧段的。

为了形成翅片管, 使用无缝或电焊的光管和由碳素钢、低合金钢和奥氏体钢成任何组合制成的矩形截面钢带。

(吉桂明 供稿)

real-time on-line SO₂ spectrum analytic system. The influence of the following six factors on the desulfurization efficiency was analyzed in detail: flue gas flow speed, slurry atomization quality, flue gas temperature, SO₂ concentration at the inlet, circulating ash concentration and slurry feeding mode etc. In addition, the change of SO₂ concentration along the flow path was measured. The test results show that at optimized operating-condition parameters, the desulfurization efficiency in the section under investigation can be higher than 55%. The circulating ash concentration has a conspicuous influence assessed at 6% on the desulfurization characteristics of the section. Through an optimization of slurry feeding mode, the desulfurization efficiency can be enhanced by about 3%. The slurry atomization quality has also an obvious influence of about 2%~3% on the desulfurization efficiency of the section. **Key words:** flue gas desulfurization, compound spout, gas-liquid reaction, SO₂ measurement, single-factor separation method

煤粉热解组分析出特性的实验研究和 DAEM 模拟 = **Experimental Study and DAEM (Distributed Activation Energy Model) Simulation of the Precipitation Characteristics of Pulverized-coal Pyrolyzed Constituents** [刊, 汉] /ZHANG Yan-wen, YANG Jing-biao, CAI Ning-sheng (Education Ministry Key Laboratory on Thermal Sciences and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(6). — 661~665

To study the precipitation characteristics of various pulverized-coal pyrolyzed constituents, a pyrolysis experimental study has been conducted of Baorixile-origin lignite and Baotou-origin bitumite on a TGA-FTIR (Thermogravimetric Analyzer-Fourier Transform Infrared Spectrum) dual-purpose test rig. CH₄, CO, CO₂ and HCN were measured along with an analysis of the precipitation of total volatile content and various constituents being simulated by using DAEM (Distributed Activation Energy Model). The results indicate that the curves of CH₄ precipitation concentration assume a symmetric single-peak distribution and those of CO, CO₂ and HCN precipitation concentration are irregular. The DAEM is applicable for the simulation of integrated volatile contents and can also perform a relatively accurate simulation and prediction of CH₄ precipitation, but not suitable for the simulation of CO, CO₂ and HCN. The precipitation temperature of CH₄, CO, CO₂ and HCN is mainly determined by various functional group's decomposition bond energy. Baorixile-origin lignite has a total volatile content higher than that of Baotou-origin lignite, but the content of CH₄ and HCN in the volatile matter, however, is lower than that of Baotou-origin bitumite. **Key words:** pulverized coal, pyrolysis, pyrolyzed gas constituent, pyrolysis precipitation, distributed activation energy model (AEM)

螺旋管式蒸汽疏水器的设计与试验研究 = **Design and Experimental Study of Spiral-tube Type Steam Traps** [刊, 汉] /ZHOU Gen-ming, CHEN Yu-ping, KONG Xiang-lei (College of Mechanical and Power Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, China, Post Code: 212003) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(6). — 666~669

By adopting a wholly new approach, designed was a new type of efficient and energy-saving spiral-tube steam trap, serving either as a common steam trap or as a device for condensate water recovery. The authors have described in detail the structure and working principle of the steam trap in question. The latter has no moving parts, operates very reliably and is maintenance-free. A performance test has been conducted. The test results show that the steam trap under discussion can greatly reduce steam leakage rate. At a given load, it features a constant flow rate and a comparatively strong adaptability to load and steam pressure fluctuations, making it possible to operate properly even at a high back pressure. **Key words:** spiral tube, steam trap, steam leakage flow rate, adaptability, high back pressure

风力发电系统液力变速与传动应用技术研究 = **A Study of the Applied Technology of Hydraulic Speed Variation and Transmission for Wind Power Generation Systems** [刊, 汉] /DONG Yong, WANG Hong-jie, ZHOU Xu-qiang (College of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(6). — 670~675